

Efeito da Razão Si/Al na Pirólise Catalítica de Polietileno com Zeólitas *BEA Sintetizadas a partir de Cinzas de Casca de Arroz

Douglas S. Charqueiro^{1*}, Ana Carla S. Boeira², Maria do Carmo Rangel², Anderson J. Schwanke¹

¹Laboratório de Reatividade e Catálise – UFRGS – Porto Alegre, RS

²Multidisciplinary Group for Sustainable Chemistry – UFRGS – Porto Alegre, RS

*dcharqueiro@gmail.com

Resumo/Abstract

Neste trabalho, investigou-se o efeito da razão molar Si/Al na síntese de zeólitas do tipo *BEA a partir de cinzas de casca de arroz, visando sua aplicação como catalisadores na pirólise do polietileno de alta densidade (PAED). Foram preparadas amostras com razões Si/Al de 15, 25, 35, 50 e 70, submetidas a diferentes tempos de cristalização (24, 48, 72 e 120 h). A caracterização (DRX e fisissorção de N₂) revelou que razões mais baixas favoreceram a formação de estruturas mais cristalinas e de maiores áreas superficiais externas. Na pirólise catalítica, as zeólitas com menores razões promoveram a conversão completa do PEAD, com alta seletividade para BTEX e monoaromáticos. Enquanto as amostras com razões Si/Al maiores apresentaram menor atividade catalítica e maior presença de oligômeros nos produtos da pirólise. Os resultados indicaram que a razão Si/Al é um parâmetro relevante tanto na estruturação das zeólitas quanto no seu desempenho catalítico, e destacam o potencial das cinzas de casca de arroz como fonte sustentável para zeólitas.

Palavras-chave: Zeólita, *BEA, Cinzas de casca de arroz, Pirólise, PEAD.

This study investigated the effect of the Si/Al molar ratio on the synthesis of *BEA-type zeolites from rice husk ash, aiming at their application as catalysts in the pyrolysis of high-density polyethylene (HDPE). Samples with Si/Al ratios of 15, 25, 35, 50, and 70 were prepared and subjected to different crystallization times. Characterization (XRD and N₂ physisorption) showed that lower Si/Al ratios favored the formation of more crystalline structures with higher surface areas. In catalytic pyrolysis, zeolites with lower Si/Al ratios promoted complete HDPE conversion with high selectivity toward BTEX and monoaromatics. In contrast, samples with higher Si/Al ratios exhibited lower catalytic activity and a higher presence of oligomers in the pyrolysis products. The results indicate that the Si/Al ratio is a key parameter for both zeolite structuring and catalytic performance, highlighting the potential of rice husk ash as a sustainable source for zeolite production.

Keywords: Zeolite, *BEA, Rice husk ash, Pyrolysis, HDPE

Introdução

Catalisadores heterogêneos são fundamentais em uma ampla gama de processos químicos de grande importância em setores como o petroquímico, farmacêutico e de combustíveis. Nesse contexto, as zeólitas destacam-se como catalisadores proeminentes(1,2). Essas estruturas cristalinas microporosas são formadas por tetraedros de silício e alumínio coordenados por átomos de oxigênio(3). A substituição parcial de silício por alumínio na estrutura resulta em cargas negativas compensadas por contra-íons, como H⁺, conferindo às zeólitas propriedades ácidas altamente desejáveis na catálise(4). Além disso, a diversidade nas orientações espaciais dos tetraedros gera uma variedade de estruturas com canais e cavidades de dimensões moleculares, o que amplia significativamente suas aplicações(3,4), incluindo o uso como adsorventes(5) e peneiras moleculares(6).

Dentro da perspectiva do *upcycling* — conceito que visa transformar resíduos em produtos com maior valor agregado, ao contrário da reciclagem tradicional, que busca o reprocessamento da matéria-prima(7) — a síntese de zeólitas a partir de resíduos tem ganhado destaque(8,9). Um exemplo relevante é a utilização das cinzas da casca de arroz(10), um subproduto abundante da indústria orizícola, com elevado teor de sílica na sua composição. No Brasil, o estado do Rio Grande do Sul se destaca como o maior produtor de arroz da América Latina, com uma produção estimada em 7,16 milhões de toneladas na safra 2023/2024. Esse cenário evidencia o potencial das cinzas de cascas de arroz como fonte alternativa de sílica para a síntese de zeólitas(11).

Dentre as diversas estruturas de zeólitas conhecidas, a do tipo *BEA (Beta) apresenta elevado apelo comercial devido à sua versatilidade e eficiência em processos catalíticos(12).

A estrutura do tipo *BEA é amplamente reconhecida por sua elevada razão molar Si/Al(3), característica que desempenha um papel fundamental no controle da acidez do material. Essa relação é de grande importância, uma vez que baixos valores de Si/Al implicam em uma maior incorporação de átomos de alumínio na estrutura, o que resulta em um número mais elevado de sítios ácidos. Por outro lado, razões mais altas de Si/Al reduzem a densidade de sítios ácidos, conferindo ao material uma acidez mais moderada(4,13).

Além da acidez, a razão Si/Al também influencia diretamente na estabilidade térmica da zeólita. Estruturas com maior teor de sílica tendem a apresentar uma maior resistência à degradação em altas temperaturas, fator essencial para aplicações em condições mais severas(14), além de aumentar o caráter hidrofóbico.

Outro aspecto relevante é a influência da razão Si/Al no tempo necessário para a cristalização da estrutura *BEA. Observa-se que sistemas com maiores razões Si/Al geralmente exigem períodos mais curtos de cristalização, facilitando a obtenção do material com elevada cristalinidade em menor tempo(15).

Além disso, destaca-se o papel da catálise ácida como uma estratégia promissora na reação de pirólise de plásticos(16,17). Nesse contexto, o uso de zeólitas do tipo BEA tem se mostrado particularmente eficaz na conversão de resíduos plásticos em insumos como benzeno, etilbenzeno, tolueno e xilenos (BTEX)(18,19). Essa abordagem não apenas contribui para a mitigação dos impactos ambientais causados pelo acúmulo de plásticos, mas também promove a reciclagem desses materiais em insumos úteis para diversos setores da economia, favorecendo uma transição para práticas mais sustentáveis.

Assim, a conversão de cinzas de casca de arroz em zeólitas do tipo *BEA representa não apenas uma solução sustentável para o aproveitamento de resíduos, mas também uma alternativa estratégica para a produção de catalisadores heterogêneos com alto valor agregado.

Neste sentido, o presente estudo tem como finalidade avaliar o impacto da razão molar Si/Al na cinética de cristalização e na atividade catalítica de zeólitas sustentáveis do tipo *BEA, obtidas a partir de cinzas de casca de arroz como fonte alternativa de sílica.

Para isso, foram preparadas cinco amostras com diferentes razões molares de Si/Al: 15, 25, 35, 50 e 70, sendo cada composição submetida a distintos tempos de cristalização: 24, 48, 72 e 120 h. Com o intuito de avaliar o desempenho catalítico dos materiais obtidos, foi testada a atividade das amostras com intervalo de cristalização de 72 h na pirólise rápida do polietileno de alta densidade.

Experimental

Cinzas de Cascas de Arroz

A casca de arroz utilizada neste estudo foi gentilmente fornecida por produtores locais da região metropolitana de Porto Alegre. Para a obtenção das cinzas de cascas de arroz, as cascas de arroz foram submetidas a calcinação em mufla a 600 °C durante 5 h (3 °C/min). As cinzas resultantes foram maceradas mecanicamente em almofariz, com o objetivo de se obter um pó fino e homogêneo.

*Síntese das Zeólitas tipo *BEA*

Para a síntese das zeólitas *BEA foram realizados os seguintes procedimentos para as diversas razões molares Si/Al: massas distintas de aluminato de sódio (NaAlO_2 , Sigma-Aldrich) foram dissolvidas em solução de hidróxido de sódio (NaOH , Neon) de concentração $0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Após 15 minutos de agitação, foi adicionado 7,84 g de hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH, 35%, Sigma-Aldrich), como agente direcionador de estrutura. Decorridos mais 15 min, foram incorporados 4 g de cinzas de casca de arroz à mistura. A suspensão resultante foi mantida sob agitação magnética à temperatura ambiente por 30 min. Em seguida, a mistura foi dividida em quatro partes iguais, e transferidas para autoclaves de aço revestidas internamente com teflon e submetidas ao processo de cristalização em estufa a 150 °C, variando-se o tempo de cristalização entre 24, 48, 72 e 120 h para cada razão Si/Al.

Após a síntese, os materiais foram lavados com água deionizada até atingirem pH igual a 7 e, em seguida, secos em estufa a 50 °C por 24 h. As amostras foram denominadas conforme o código BXX-YYh, em que XX representa a razão molar Si/Al e YY, o tempo de cristalização em horas.

Posteriormente, os materiais foram submetidos à calcinação a 600 °C (5 °C/min), por um período de 3 h, visando a completa remoção do agente direcionador de estrutura. As amostras calcinadas foram identificadas como BCXX-YYh.

Caracterização

A fim de determinar a composição química das cinzas de casca de arroz, bem como as propriedades estruturais e texturais das zeólitas do tipo *BEA, foi empregada uma série de técnicas de caracterização.

A análise da composição química das cinzas de casca de arroz foi realizada por fluorescência de raios-X, empregando um espectrômetro RIX 2000 da Rigaku.

Para a investigação das fases cristalinas das zeólitas obtidas foram realizadas análises de difração de raios-X (DRX), difratômetro Bruker modelo D2 Phaser de segunda geração equipado com um sistema Bragg-Brentano, operando a 30 kV e 10 mA e radiação $\text{CuK}\alpha = 0,154056 \text{ nm}$. As análises foram realizadas em intervalos angulares $2\theta = 3 - 60^\circ$ com passo de 0,02 utilizando fenda convergente de abertura de 1 mm e fenda central de 1 mm.

As propriedades texturais dos materiais foram analisadas por isotermas de adsorção-dessorção de N₂. As medidas de fisisorção foram conduzidas utilizando um equipamento Micromeritics, modelo Tristar II 3020. Antes das análises, as amostras, com massa aproximada de 100 mg, foram previamente tratadas a 300 °C sob vácuo por 24 h, a fim de remover eventuais contaminantes e umidade residual. O volume total de poros (V_{total}) foi calculado pelo volume de gás adsorvido em $p/p^\circ = 0,99$. A área superficial externa (A_{ext}) e o volume de microporos (V_{micro}) foram determinados pelo método t -plot. O volume de mesoporoso (V_{meso}) foi determinado pela diferença entre $V_{\text{total}} - V_{\text{micro}}$.

Pirólise de Polietileno de alta densidade

A atividade catalítica dos materiais foi avaliada por meio da decomposição térmica do polietileno de alta densidade via pirólise rápida. Os experimentos foram realizados em um micropirólisador Frontier modelo EGA/Py-3030D, acoplado a um cromatógrafo gasoso Shimadzu com espectrômetro de massas (GC/qMS), modelo QP2010-Ultra. As amostras para os ensaios foram preparadas pela mistura, em proporção 1:1 em microgramas, de polietileno e catalisador e conduzidos a 600 °C durante 1 min, sob fluxo contínuo de hélio. Os vapores gerados foram transferidos por meio de uma interface aquecida até o injetor do cromatógrafo, operando no modo split (1:70). A análise semiquantitativa dos produtos foi realizada com o auxílio do software GCMS Solution, sendo a identificação dos compostos baseada na comparação dos espectros de massas com o banco de dados NIST 20. Os índices de retenção foram determinados utilizando uma mistura padrão de alcanos lineares (C7–C30, Sigma-Aldrich).

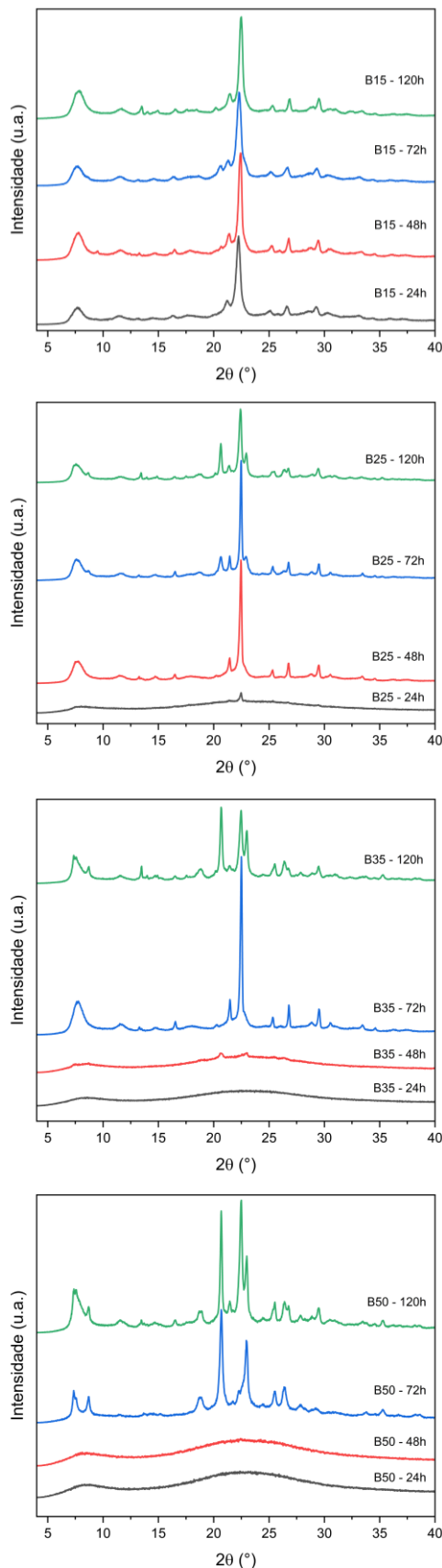
Resultados e Discussão

Composição química das cinzas de casca de arroz

A análise por fluorescência de raios-X das cinzas de casca de arroz indicou uma composição majoritariamente rica em sílica (Si), correspondendo a 91,34% em massa. Além da sílica, foram identificadas menores proporções de outros óxidos, como manganês e magnésio, ambos com 0,55%, cálcio com 1,09%, sódio com 0,08%, potássio com 2,89% e fósforo com 0,65%. Também foi detectada uma fração de carbono, representando 3,30% da massa total.

Caracterização das zeólitas tipo *BEA

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X obtidos para diferentes razões Si/Al em distintos períodos de cristalização. Foram evidenciadas as reflexões características da zeólita *BEA(20) nos ângulos $2\theta = 7,7^\circ$ e $22,5^\circ$. Após 24 h de cristalização, apenas para a razão Si/Al igual a 15 foi possível identificar um sinal intenso em $22,5^\circ$. Para a razão Si/Al igual a 25, foi observada a formação de um pequeno sinal em $22,5^\circ$ após 24 h, cuja intensidade aumenta significativamente após 48 h de cristalização. Comportamento similar foi verificado para a razão 35, onde



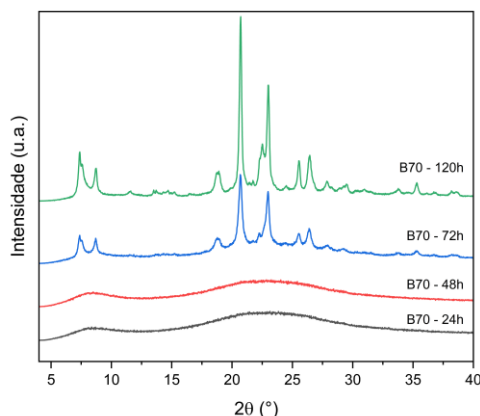


Figura 1. Cinética da cristalização das zeólitas *BEA com diferentes razões Si/Al.

um leve sinal em $22,5^\circ$ também se tornou perceptível apenas após 48 h. Para as razões mais elevadas 35, 50 e 70, as reflexões características da zeólita Beta tornam-se claramente evidentes apenas após 72 h de cristalização.

O aumento da razão Si/Al favoreceu a formação preferencial do polimorfo B da zeólita *BEA. Tal comportamento é evidenciado pela divisão do sinal em $2\theta = 7,7^\circ$, que se separa em dois picos distintos em $7,3^\circ$ e $8,75^\circ$, e pelo surgimento do sinal em $2\theta = 23^\circ$, característicos da predominância do polimorfo B(21).

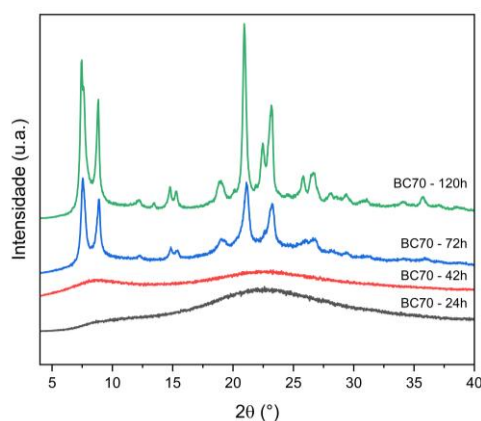
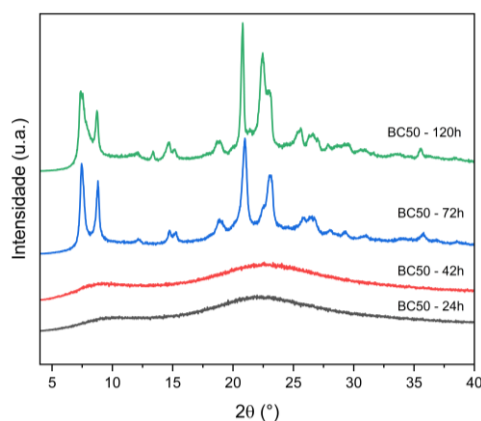
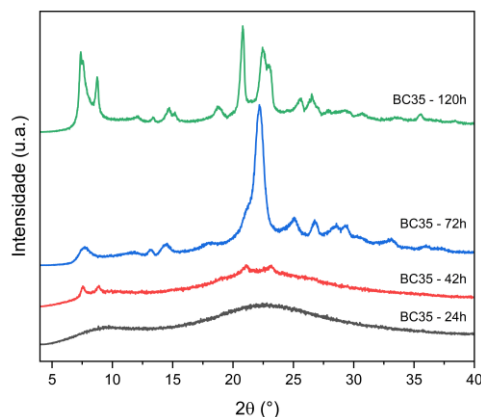
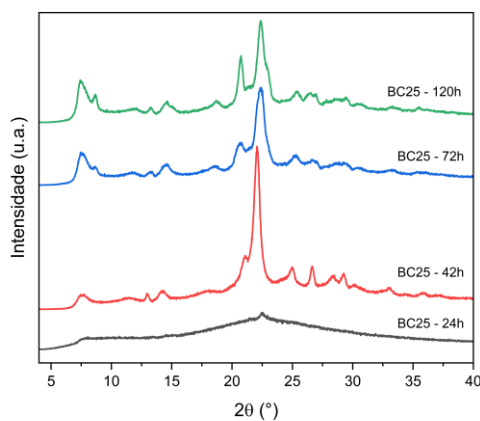
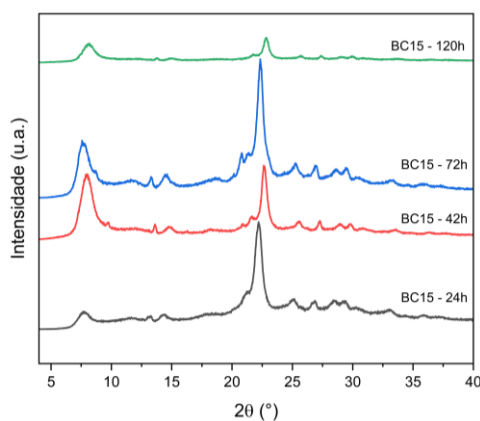


Figura 2. Zeólitas *BEA calcinadas.

Observa-se que a extensão do tempo de cristalização para 120 h conduziu ao surgimento de picos em $2\theta = 18,3^\circ$ e $20,5^\circ$, os quais indicam a formação de fases concorrentes à estrutura *BEA, como a fase MTW(22). Esse comportamento foi verificado em todas as amostras, exceto naquela com razão Si/Al igual a 15.

Após os processos de calcinação, verificou-se na Figura 2 que a estrutura da zeólita beta foi preservada para todas as razões Si/Al, com exceção da amostra com razão Si/Al igual a 15 e intervalo de cristalização de 120 h. Para esta amostra,

a calcinação resultou em uma redução significativa das intensidades dos sinais característicos em $2\theta = 7,7^\circ$ e $22,5^\circ$. Sugere-se que esse comportamento possa ser atribuído à menor resistência térmica de zeólitas com elevado teor de alumínio, o que torna essas estruturas mais suscetíveis à degradação térmica.

Baseado nos resultados de DRX, foram selecionadas para a acidificação as amostras correspondentes ao período de cristalização de 72 h. Essa escolha se deve ao fato de que este foi o menor intervalo de tempo necessário para a formação da zeólita beta nas razões Si/Al de 35, 50 e 70.

As propriedades texturais, determinadas por meio das análises de fisissorção de N_2 , foram resumidas na Tabela 1. Enquanto, as isotermas de adsorção estão apresentadas na Figura 3. As isotermas obtidas são características de materiais microporosos, classificadas como isotermas do tipo I, evidenciado pelo rápido aumento do volume adsorvido em $p/p^\circ < 0,1(23)$. As amostras BH-50 e BH-70 apresentaram um perfil de isotermas combinadas, do tipo I e IV, uma vez que o aumento da quantidade de N_2 adsorvido em pressões $p/p^\circ > 0,5$, sugere a presença de poros entre partículas.

As amostras com razões Si/Al iguais a 15, 25 e 35 apresentaram aumento da área superficial externa (A_{ext}), enquanto aquelas com razões 50 e 70 exibiram valores significativamente menores. O aumento da A_{ext} com a diminuição da razão Si/Al sugere a diminuição do tamanho de cristalitos ou domínios cristalinos devido a maior formação de núcleos zeolíticos. Essa diferença nas propriedades texturais sugere uma menor cristalinidade nas amostras com maiores razões Si/Al, além de uma maior presença de fases cristalinas secundárias, conforme evidenciado pelos difratogramas de raios X.

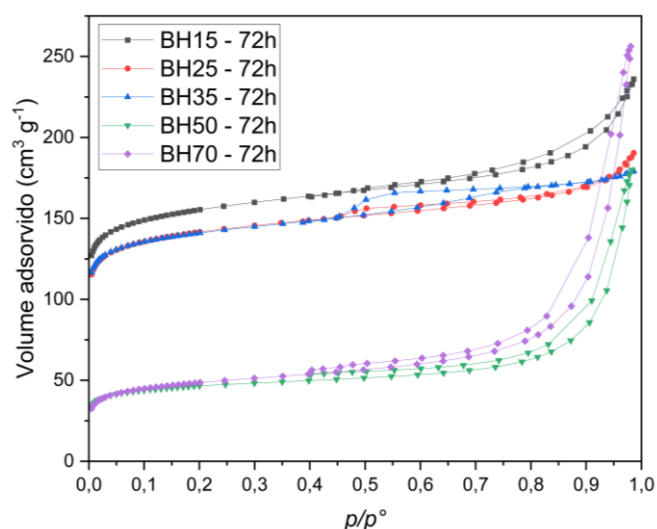


Figura 3. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 das zeólitas BH com diferentes razões Si/Al.

Tabela 1. Propriedades texturais das zeólitas BH nas razões Si/Al de 15 – 70 no intervalo de cristalização de 72 h.

Amostra	$A_{(ext)}$ (m^2g^{-1})	V_{micro} (cm^3g^{-1})	V_{meso} (cm^3g^{-1})	V_{total} (cm^3g^{-1})
BH15	143	0,1779	0,1822	0,3601
BH25	132	0.1614	0,1251	0,2904
BH35	121	0.1653	0,1113	0.2766
BH50	60	0,0459	0,2178	0,2637
BH70	82	0,0391	0,3454	0,3845

Pirólise do polietileno de alta densidade

Para avaliar o efeito dos catalisadores na conversão do polietileno de alta densidade (PEAD), realizou-se inicialmente a pirólise térmica do polímero na ausência de catalisador. Os resultados obtidos revelaram a formação de olefinas (17,05%) e parafinas (4,57%), com uma predominância significativa de oligômeros (78,37%). Esses dados indicam que a pirólise térmica não é eficaz para promover a completa despolimerização do PEAD.

A Tabela 2 mostra a distribuição dos compostos obtidos na pirólise do PEAD. Quando a reação foi realizada sobre os catalisadores BH15 e BH25, observou-se uma conversão mais eficiente do polímero, com a sua completa despolimerização. Além disso, nesses casos, foram identificados elevados teores de BTEX e outros compostos monoaromáticos.

Em contraste, o uso dos catalisadores BH35, BH50 e BH70 resultou em uma conversão incompleta do polímero, evidenciada pela significativa presença de oligômeros nos produtos finais. Particularmente para os catalisadores BH50 e BH70, que apresentam maiores teores de sílica, não foi detectada a formação de BTEX nem de outros compostos aromáticos.

Esse comportamento pode ser associado à elevada atividade catalítica da zeólita *BEA, cuja estrutura porosa e acidez favorecem tanto o craqueamento das cadeias poliméricas quanto a formação de compostos aromáticos. A redução da razão Si/Al na estrutura da zeólita implica em um maior número de sítios ácidos, em virtude do aumento das cargas negativas compensadas por H^+ . Como consequência, catalisadores com menor razão Si/Al, portanto mais ácidos, promovem uma maior conversão do polímero e favorecem a formação de aromáticos. Esses resultados evidenciam a razão Si/Al como um parâmetro crucial para o controle da atividade catalítica e da seletividade no processo de pirólise catalítica do PEAD.

Tabela 2. Distribuição percentual dos produtos da pirólise térmica e catalítica do PEAD. BTEX: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos; MA: monoaromáticos; OG: oligômeros.

Amostra	BTEX	MA	Olefinas	Parafinas	OG
PEAD	0,00	0,00	17,05	4,57	78,37
BH15	38,72	24,41	4,60	32,28	0,00
BH25	18,71	1,93	17,77	61,59	0,00
BH35	11,40	4,09	27,90	24,48	32,13
BH50	0,00	0,00	57,34	11,64	31,02
BH70	0,00	0,00	25,09	6,44	68,48

Conclusões

A razão Si/Al mostrou-se um parâmetro decisivo tanto na formação quanto no desempenho catalítico das zeólitas *BEA sintetizadas. Razões mais baixas favoreceram a cristalização de estruturas com maior pureza de fase, além de proporcionarem maior acidez, refletida na maior conversão do PEAD em produtos de alto valor agregado.

Observou-se que catalisadores com menor razão Si/Al apresentaram maior seletividade para compostos aromáticos do tipo BTEX, enquanto razões mais altas favoreceram a formação de olefinas. Esses resultados destacam não apenas a importância do ajuste da razão Si/Al no controle da atividade e seletividade catalítica, mas também evidenciam o potencial do uso de cinzas de casca de arroz como fonte alternativa e sustentável de sílica para a síntese de zeólitas aplicadas à valorização de resíduos plásticos.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio das agências de fomento CAPES, CNPq, FAPERGS (Projeto Inovaclean) e FINEP (Projeto MultiMat) pelo suporte ao desenvolvimento deste trabalho.

Referências

1. J. Weitkamp, *Solid State Ion*, **2000**, 131, 175-188.
2. J. Cejka; G. Centib; J. Perez-Parientec; W. J. Rotha. *Catal. Today*. **2012**, 179, 2-15.
3. A. F. Masters; T. Maschmeyer, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2011**, 142, 423-438.
4. S. T. F. Greco; E. A. Urquieta-González; M. C. Rangel, *Quím. Nova*. **2013**, 36, 1, 131-142.
5. M. Jiménez-Reyes; P. T. Almazán-Sánchez; M. Solache-Ríos, *J. Environ. Radioact.* **2021**, 233, 106610.
6. J. Zhu; Z. Bie; X. Cai; Z. Jiao; Z. Wang; J. Tao; W. Song; H. J. Fan, *Adv. Mater.* **2022**, 43, 2207209.

7. B. Bridgens; M. Powell; G. Farmer; C. Walsh; E. Reed; M. Royapoor; P. Gosling; J. Hall; O. Heidrich. *J. Clean. Prod.* **2018**, 189, 145-154.
8. C. Cao; W. Xuan; S. Yan; Q. Wang. *J. Environ. Chem. Eng.* **2023**, 11, 110898.
9. J. Lou; M. R. Babadi; M. Otadi; M. Tarahomi; Q. V. Le; H. A. Khonakdar; C. Li, *Fuel*, **2023**, 350, 128935.
10. W. F. Monteiro; F. M. Diz; L. Andrieu; F. B. Morrone; R. A. Ligabue; K. Bernado-Gusmão; M. O. de Souza; A. J. Schwanke, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2020**, 307, 110508.
11. J. F. Gomes; A. Sachse; J. R. Gregório; K. Bernardo-Gusmão; A. J. Schwanke, *Cryst. Growth Des.* **2020**, 20, 178-188.
12. Z. Dong; W. Chen; K. Xu; Y. Liu; J. Wu; F. Zhang. *ACS Catal.* **2022**, 12, 14882-14901.
13. R. Murciano; J. M. Serra; A. Martínez, *Catal. Today*. **2024**, 427, 114404.
14. C. J. Heard; L. Grajciar; F. Uhlik; M. Shamzhy; M. Opanasenko; J. Cejka; P. Nachtigall. *Adv. Mater.* **2020**, 32, 2003264.
15. G. Majano; S. Mintova; O. Ovsitser; B. Mihailova; T. Bein. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2005**, 80, 227-235.
16. S. Sing; J. Martínez-Ortigosa; N. Ortuño; V. Polshettiwar; J. Garcia-Martínez. *Chem. Sci.* **2024**, 15, 20240.
17. D. K. Ojha; R. Vinu. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* **2015**, 113, 349-359.
18. Q. Ma; Z. Huang; Y. Li; C. Zhao; *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2023**, 30, 39680-39694.
19. T. Schmitz; A. M. de Andrade; F. M. Mayer; I. C. Tessaro; N. R. Marcilio; M. C. Rangel; A. J. Schwanke. *Catal. Today*. **2025**, 444, 115010.
20. S. Mintova; V. Valtchev; T. Onfroy; C. Marchal; H. Knozinger; T. Bein, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2006**, 90, 237-245.
21. T. Lu; W. Yan; R. Xu, *Inorg. Chem. Front.* **2019**, 6, 1938.
22. G. Majano; S. Mintova; O. Ovsitser; B. Mihailova; T. Bein, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2005**, 80, 227-235.
23. M. Thommes; K. Kaneko; A. V. Neimark; J. P. Oliver; F. Rodriguez-Reinoso; J. Rouquerol; K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, 87, 1051-1069.